



(19)

Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 878 298 A2

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
18.11.1998 Patentblatt 1998/47

(51) Int. Cl. 6: B32B 27/36, B65D 65/40

(21) Anmeldenummer: 98108017.9

(22) Anmeldetag: 02.05.1998

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE

Benannte Erstreckungsstaaten:

AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 15.05.1997 DE 19720505

(71) Anmelder: Hoechst Diafoil GmbH  
65203 Wiesbaden (DE)

(72) Erfinder:

• Peiffer, Herbert  
55126 Mainz (DE)

- Bennett, Cynthia  
55232 Alzey (DE)
- Hilkert, Gottfried  
55291 Saulheim (DE)
- Roth, Werner  
65817 Eppstein (DE)

(74) Vertreter:

Schweitzer, Klaus, Dr. et al  
Patentanwaltskanzlei Zounek,  
Industriepark Kalle-Albert,  
Rheingaustrasse 190-196  
65203 Wiesbaden (DE)

(54) Biaxial orientierte Polyesterfolie mit hoher Sauerstoffbarriere, Verfahren zu deren Herstellung und Verwendung

(57) Offenbart ist eine biaxial orientierte Polyesterfolie mit einer Basisschicht, die zu mindestens 80 Gew.-% aus einem thermoplastischen Polyester besteht, einer Deckschicht und einer auf der Deckschicht befindlichen O<sub>2</sub>-barrierefunktionalen Schicht, wobei die Folie dadurch gekennzeichnet ist, daß die Deckschicht aus einem Polymer oder einem Gemisch von Polymeren besteht, das mindestens 40 Gew.-% an Ethylen-2,6-naphthalat-Einheiten, bis zu 40 Gew.-% an Ethylen-terephthalat-Einheiten und gegebenenfalls bis zu 60 Gew.-% an Einheiten aus anderen aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Diolen und/oder Dicarbonsäuren enthält, mit der Maßgabe, daß der T<sub>g2</sub>-Wert der Polyesterfolie über dem T<sub>g2</sub>-Wert der Basisschicht, aber unter dem T<sub>g2</sub>-Wert der Deckschicht liegt. Die Folie ist besonders wenig durchlässig für Luftsauerstoff und zeigt einen hohen Glanz. Besonders geeignet ist sie zum Verpacken von licht- und luftempfindlichen Nahrungs- und Genussmitteln, sowie zur Herstellung von Isoliermaterialien.

EP 0 878 298 A2

## EP 0 517 026 A1

Die Erfindung betrifft Verbundfolien mit einer besonders hohen Sperrwirkung gegenüber Gasen und Wasserdampf, ohne daß eine Metallschicht, z.B. aus Aluminium, oder eine chlorhaltige Lackierung enthalten sein muß.

Für die Verpackung von besonders empfindlichen Füllgütern, z.B. von Produkten, die durch Sauerstoff oxidativ verändert werden oder die durch Feuchtigkeitsaufnahme die Gebrauchsfähigkeit verlieren, ist es bekannt, diese Produkte unter Vakuum oder Schutzgas zu verpacken. Um das Vakuum bzw. das Schutzgas über längere Zeit in der Packung zu erhalten, muß die Umhüllung entsprechend gasdicht sein. Es ist bereits bekannt, als Umhüllung Verbundfolien zu verwenden, die eine Metallschicht, z.B. aus Aluminium, aufweisen. Metallhaltige Folien erlauben aber keine Sicht auf das Füllgut, sind empfindlich gegen Knickbruch und weisen infolge der Anwesenheit einer Metallschicht eine hohe Leitfähigkeit auf. Zudem sind sie gegebenenfalls korrosionsanfällig.

Es sind auch bereits metallschichtfreie Verbundfolien bekannt, die Sperrsichten aufweisen, siehe EP-A-0 062 815 und 0 208 075. Die bekannten metallschichtfreien Verbundfolien entsprechen in ihren Eigenschaften aber noch nicht in allen Eigenschaften den metallschichthaltigen Verbundfolien, insbesondere in bezug auf die zeitabhängige Konstanz der Sperrwirkung.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde eine verbesserte Verbundfolie bereitzustellen, die in ihren Eigenschaften einer metallschichthaltigen Verbundfolie entspricht ohne aber deren Nachteile aufzuweisen.

Gegenstand der Erfindung ist eine metallschichtfreie, sperrschichthaltige Mehrschichtfolie mit verbessertem Sperrverhalten gegen Gas und Wasserdampf, dadurch gekennzeichnet, daß sie im wesentlichen folgende Schichten aufweist:

- A) eine gegebenenfalls gereckte Polyesterschicht, oder gereckte Polyesterschicht, tiefziehfähig,
- B1) gegebenenfalls eine Verbindungs- oder Klebeschicht,
- C1) eine Polyolefinschicht
- D1) eine gegebenenfalls mit oder ohne Schutzlack versehene Polyvinylalkoholschicht,
- B3) gegebenenfalls eine Verbindungs- oder Klebeschicht,
- C2) eine Polyolefinschicht,
- B4) gegebenenfalls eine Verbindungs- oder Klebeschicht,
- D2) gegebenenfalls mit oder ohne Schutzlack versehene Polyvinylalkoholschicht,
- B5) gegebenenfalls eine Verbindungs- oder Klebeschicht,
- C3) eine Polyolefinschicht.

Die Polyvinylalkoholschicht D) besteht vorzugsweise aus einem Ethylen/Vinylacetat-Copolymerisat, das aus 40 bis 85, insbesondere 60 bis 75 Mol-% Vinylacetateinheiten besteht, die zu mindestens 90 %, vorzugsweise zu mehr als 95 Mol-% verseift sind. Eine ganz besonders bevorzugte Polyvinylalkoholschicht besteht aus mehr als 95 Mol-% verseiften Polyvinylacetateinheiten. Die daraus hergestellte Folie wird biaxial gereckt.

In einer bevorzugten Ausführungsform ist die Polyvinylalkoholschicht D) insbesondere unlackiert.

Die gegebenenfalls unlackierte Polyvinylalkoholschicht D) ist in einer bevorzugten Ausführungsform mit den folgenden Schichten über eine Verbindungs- oder Klebeschicht B) verbunden. Für eine Klebeschicht wird insbesondere ein handelsüblicher Zweikomponentenpolyurethanskleber verwendet.

Bei den Schichten B) kann es sich aber auch um eine Verbindungsschicht aus einem Polyolefin handeln.

Die Olefinschichten C) bestehen im wesentlichen aus einem Olefin. Besonders bevorzugte Polyoletine sind: Polypropylene und Polyethylenhomopolymere,  
EBA (= Ethylenbutylacrylat),

EAA (= Ethylenacrylsäure),

EEA (= Ethylenethylacetat) und

Ionomerharze, insbesondere aus einem Ethylen-Methacrylsäure-Copolymeren (= EMA), dessen Kettenmoleküle über Ionenbindung, insbesondere über Zinkionen, vernetzt sind.

Als Schicht A) wird insbesondere ein biaxial gereckter Polyester, oder ein gereckter, tiefziehfähiger Polyester eingesetzt.

Besonders bevorzugt wird als Polyethylen ein LLDPE (= Linear Low Density Polyethylene). Die einzelnen Schichten weisen vorzugsweise folgende Dicken in µm auf:

Schicht A) 10 bis 20 µm,

B1): 0,1 bis 10 µm, soweit ein Kleber verwendet wird,

C1): 5 bis 500 µm,

B2): 0,2 bis 10 µm, soweit ein Kleber verwendet wird bzw. 5 bis 500 µm, soweit ein Polyolfin als Verbinde verwendet wird,

Schicht D1): 1 bis 50 µm,

Schichten E): jeweils 5 bis 100  $\mu\text{m}$ ,

Schicht B3): 0,2 bis 10  $\mu\text{m}$ , soweit ein Kleber verwendet wird,

Schicht C2): 5 bis 500  $\mu\text{m}$ .

In einer bevorzugten Ausführungsform ist wenigstens eine Schicht des Folienverbundes gereckt, insbesondere wird es bevorzugt, daß die Schicht A) biaxial gereckt ist.

Die Verbundfolie kann in den einzelnen Schichten mit üblichen Additiven und Hilfsmitteln wie z.B. Gleitmitteln, Antiblockmitteln und Antistatika in üblichen Mengen ausgerüstet werden. Bevorzugte Zusätze sind gesättigte oder ungesättigte Fettsäureamide.

	- außen -		Dicken [ $\mu$ ]	Folie
A.)	PETP	10-20	Polyester, biaxial gereckt Polyester, biaxial, tiefziehfähig	
B.)	Kleber oder Polyolefin	0,2-10 5-500	handelsüblicher 2 K PU-Kleber als Verbinderschicht	
C.)	Polyolefin	5-500	PE, CoPE, PP, CoPP, EBA, EAA, EEA, Ionomer, EMA	
B.)	Kleber ohne Polyolefin	0,2-10 5-500	als Verbinderschicht	
D.)	PVAL	10-20	Polyvinylalkohol, mit oder ohne Schutzlack	
B.)	Kleber oder Polyolefin	0,2-10 5-500	als Verbinderschicht	
C.)	Polyolefin	5-500	PE, CoPE, PP, CoPP, EBA, EAA, EEA, Ionomer, EMA	
B.)	Kleber oder Polyolefin	0,2-10 5-500	als Verbinderschicht	
D.)	PVAL	10-20	Polyvinylalkohol, mit oder ohne Schutzlack	
B.)	Kleber oder Polyolefin	0,2-10 5-500	als Verbinderschicht	
E.)	Polyolefin	5-500	PE, CoPE, PP, CoPP, EBA, EAA, EEA, Ionomer, EMA	
-innen -				

Entgegen der Erwartung, daß die Sperrwirkung gegen Gase und Wasserdampf nur von der Folie mit der geringsten Gasdurchlässigkeit bestimmt wird, hat es sich unerwartet und überraschend herausgestellt, daß die Gasdurchlässigkeit sich durch den besonderen Aufbau so stark verringert hat, daß sich z.B. Vakuum über einen langen Zeitraum (ca. 10 Jahre) in einem Beutel aus der erfindungsgemäßen Verbundfolie hält.

Diese besondere Wirkung wird dadurch erzielt, daß die Polyvinylalkoholschichten, welche bei höheren Feuchtigkeitsgehalt gasdurchlässig werden, durch wasserundurchlässige Schichten (z.B. Polyolefine) trocken gehalten werden.

Außerdem wird durch die spezielle Anordnung der Abfolge von wasserdampf- und gasundurchlässigen Schichten ein Konzentrationsgefälle für beide Gassorten erreicht.

Außerdem wird durch die spezielle Anordnung der Abfolge von Sperrsichten für Wasserdampf und Gase ein sich von außen nach innen stetig verringerndes Konzentrationsgefälle für diese Stoffgruppen in der erfindungsgemäßen Verbundfolie erreicht.

Eine so hergestellte Folie kann in allen Bereichen eingesetzt werden, wo bisher metallhaltige Verbunde benötigt wurden, um entweder die Gas- oder die Wasserdampfdurchlässigkeit zu reduzieren, und trotzdem die Knickbruchanfälligkeit zu minimieren.

Außerdem bleibt die optische Kontrolle des Füllgutes in der Packung erhalten.

Die erfindungsgemäße Folie kann auf übliche, dem Fachmann bekannte Methoden, so z.B. auch durch ganz oder teilweise Coextrusion, hergestellt werden.

Eine solche Folie kann z.B. in der Hopfenindustrie zur Verpackung von Hopfenpellets unter Schutzgas (z.B. CO<sub>2</sub>) zur Erhaltung der Fermente und Enzyme eingesetzt werden. Eine andere Verwendbarkeit ist in technischen Bereichen gegeben, wo es auf die Erhaltung von Hochvakuum über eine lange Zeit ankommt.

Eine so hergestellte Folie ist tiefziehfähig.

Der Gegenstand der Erfindung soll anhand der folgenden Beispiele näher erläutert werden:

Beispiel 1

Eine erfindungsgemäße Folie mit dem im folgenden angegebenen Schichtenaufbau wurde hergestellt:

- A) eine PETP-Folie, gereckt, 12 µm
- 5      B1) eine Verbindungs- oder Klebeschicht, 2 µm
- C1) eine Polyolefinschicht, 120 µm
- B2) eine Verbindungs- oder Klebeschicht, 2 µm
- D1) eine mit einem Schutzlack versehene Polyvinylalkoholschicht, 15 µm
- B3) eine Verbindungs- oder Klebeschicht, 2 µm
- 10     C2) eine Polyolefinschicht, 120 µm
- B4) eine Verbindungs- oder Klebeschicht, 2 µm
- D2) eine mit einem Schutzlack versehene Polyvinylalkoholschicht, 15 µm
- B5) eine Verbindungs- oder Klebeschicht, 2 µm
- E1) eine Polyolefinschicht, 50 µm

Beispiel 2

- A) eine PETP-Folie, gereckt, 12 µm
- 15     B1) eine Verbindungs- oder Klebeschicht, 2 µm
- C1) eine Polyolefinschicht, 120 µm
- B2) eine Verbindungs- oder Klebeschicht, 2 µm
- D1) eine mit einem Schutzlack versehene Polyvinylalkoholschicht, 15 µm
- B3) eine Verbindungs- oder Klebeschicht, 2 µm
- 25     C2) eine Polyolefinschicht, 120 µm
- B4) eine Verbindungs- oder Klebeschicht, 2 µm
- D2) eine mit einem Schutzlack versehene Polyvinylalkoholschicht, 15 µm
- B5) eine Verbindungs- oder Klebeschicht, 2 µm
- E1) eine Polyolefinschicht, 50 µm

Die einzelnen Siegelschichten entsprechen denen des Beispiels 1, wobei aber die Schicht B3) aus 30 einem Polyethylen niedriger Dichte für Extrusionskaschierung besteht.

Beispiel 3

Eine erfindungsgemäße Folie mit dem im folgenden angegebenen Schichtenaufbau wurde hergestellt:

- 35     A) eine PETP-Folie, gereckt, 12 µm
- B1) eine Verbindungs- oder Klebeschicht, 2 µm
- C1) eine Polyolefinschicht, 120 µm
- B2) eine Verbindungs- oder Klebeschicht, 2 µm
- D1) eine Polyvinylalkoholschicht, 12 µm
- 40     B3) eine Verbindungs- oder Klebeschicht, 2 µm
- C2) eine Polyolefinschicht, 120 µm
- B4) eine Verbindungs- oder Klebeschicht, 2 µm
- D2) eine Polyvinylalkoholschicht, 12 µm
- B5) eine Verbindungs- oder Klebeschicht, 2 µm
- 45     E1) eine Polyolefinschicht, 50 µm

Die Prüfungen der Wasserdampfdurchlässigkeit zeigen, daß die Wasserdampfdurchlässigkeit um ca. 50 % niedriger liegt als bei den bisher bekannten Folien.

**Patentansprüche**

- 50     1. Metallschichtfreie, sperrsichthaltige Mehrschichtfolie mit verbessertem Sperrverhalten gegen Gas und Wasserdampf, dadurch gekennzeichnet daß sie im wesentlichen folgende Schichten aufweist:
  - A) eine gegebenenfalls gereckte Polyestererschicht, oder eine tiefziehfähige gereckte Polyesterschicht,
  - 65     B1) gegebenenfalls eine Verbindungs- oder Klebeschicht,
  - C1) eine Polyolefinschicht,
  - B2) gegebenenfalls eine Verbindungs- oder Klebeschicht,
  - D1) eine gegebenenfalls mit einem Schutzlack versehene Polyvinylalkoholschicht,

**EP 0 517 026 A1**

- B3) gegebenenfalls eine Verbindungs- oder Klebeschicht,  
C2) eine Polyolefinschicht,  
B4) gegebenenfalls eine Verbindungs- oder Klebeschicht,  
D2) gegebenenfalls mit einem Schutzlack verschene Polyvinylalkoholschicht,  
5 B5) gegebenenfalls eine Verbindungs- oder Klebeschicht,  
C3) eine Polyolefinschicht.

10

16

20

25

30

35

40

45

50

55

übergänge (hier als  $T_g2$  bezeichnet) gemessen, die eine höhere Intensität haben und charakteristisch sind für die jeweiligen Polymere. Die Glasübergänge der einzelnen Schichten lassen sich allerdings auch hier nicht unterscheiden, weil sich die Schichten beim Aufschmelzen vermischen und die darin enthaltenen Polyester untereinander Umsetzungsreaktionen eingehen. Es ist jedoch völlig ausreichend, die  $T_g2$  der gesamten coextrudierten Folien mit der  $T_g2$  des für die Basisschicht verwendeten Polymers zu vergleichen. In bekannten Folien (wo beispielsweise die Deckschicht Isophitalsäure enthält) liegt der  $T_g2$ -Wert der Basisschicht höher als der der coextrudierten Folie, während der  $T_g2$ -Wert der Deckschicht niedriger liegt als der der Basisschicht und auch der der coextrudierten Folie. In der erfindungsgemäßen Folie ist dies gerade umgekehrt. Hier liegt der  $T_g2$ -Wert der coextrudierten Folie höher als der der Basisschicht, aber unterhalb des  $T_g2$ -Werts der Deckschicht.

Die geforderte hohe Sauerstoffsperrre wird nicht erreicht, wenn die O<sub>2</sub>-barrierefunktionale Schicht auf der der Deckschicht abgewandten Seite der Basisschicht (und nicht auf der Deckschicht selbst) aufgebracht ist. Das gilt auch dann, wenn die Zusammensetzung von Basis- und Deckschicht ansonsten der erfindungsgemäßen Folie entspricht.

Die Basisschicht und die Deckschicht(en) können zusätzlich übliche Additive, wie Stabilisatoren und Antiblockmittel, enthalten. Sie werden zweckmäßig dem Polymer bzw. der Polymermischung bereits vor dem Aufschmelzen zugesetzt. Als Stabilisatoren werden beispielsweise Phosphorverbindungen, wie Phosphorsäure oder Phosphorsäureester, eingesetzt. Typische Antiblockmittel (in diesem Zusammenhang auch als Pigmente bezeichnet) sind anorganische und/oder organische Partikel, beispielsweise Calciumcarbonat, amorphe Kieselsäure, Talc, Magnesiumcarbonat, Bariumcarbonat, Calciumsulfat, Bariumsulfat, Lithiumphosphat, Calciumphosphat, Magnesiumphosphat, Aluminumoxid, LiF, Calcium-, Barium-, Zink- oder Mangan-Salze der eingesetzten Dicarbonsäuren, Ruß, Titandioxid, Kaolin oder vernetzte Polystyrol- oder Acrylat-Partikel.

Als Additive können auch Mischungen von zwei und mehr verschiedenen Antiblockmitteln oder Mischungen von Antiblockmitteln gleicher Zusammensetzung, aber unterschiedlicher Partikelgröße gewählt werden. Die Partikel können den einzelnen Schichten in den üblichen Konzentrationen, z.B. als glykolische Dispersion während der Polykondensation oder über Masterbatche bei der Extrusion zugegeben werden. Als besonders geeignet haben sich Pigmentkonzentrationen von 0,0001 bis 5 Gew.-% erwiesen. Eine detaillierte Beschreibung der Antiblockmittel findet sich beispielsweise in der EP-A 0 602 964.

Zur Einstellung weiterer gewünschter Eigenschaften kann die Folie beschichtet oder corona- bzw. flammvorbehandelt sein. Typische Beschichtungen sind haftvermittelnde, antistatisch, schlupfverbessernd oder dehäsiv wirkende Schichten. Es bietet sich an, diese zusätzlichen Schichten über inline coating mittels wässriger Dispersionen vor der Querverstreckung auf die Folie aufzubringen.

Die erfindungsgemäße Polyesterfolie enthält vorzugsweise noch eine zweite Deckschicht. Aufbau, Dicke und Zusammensetzung einer zweiten Deckschicht können unabhängig von der bereits vorhandenen Deckschicht gewählt werden, wobei die zweite Deckschicht ebenfalls die bereits genannten Polymere oder Polymermischungen enthalten kann, welche aber nicht mit denen der ersten Deckschicht identisch sein müssen. Die zweite Deckschicht kann auch andere gängige Deckschichtpolymere enthalten.

Zwischen der Basisschicht und den Deckschicht(en) kann sich gegebenenfalls noch eine Zwischenschicht befinden. Sie kann aus den für die Basisschichten beschriebenen Polymeren bestehen. In einer besonders bevorzugten Ausführungform besteht sie aus dem für die Basisschicht verwendeten Polyester. Sie kann auch die beschriebenen üblichen Additive enthalten. Die Dicke der Zwischenschicht ist im allgemeinen größer als 0,3 µm und liegt vorzugsweise im Bereich von 0,5 bis 15 µm, insbesondere 1,0 bis 10 µm.

Die Dicke der Deckschicht(en) ist im allgemeinen größer als 0,1 µm und liegt vorzugsweise im Bereich von 0,2 bis 5 µm, insbesondere 0,2 bis 4 µm, wobei die Deckschichten gleich oder verschieden dick sein können.

Die Gesamtdicke der erfindungsgemäßen Polyesterfolie kann innerhalb weiter Grenzen variieren und richtet sich nach dem beabsichtigten Verwendungszweck. Sie beträgt vorzugsweise 4 bis 100 µm, insbesondere 5 bis 50 µm, vorzugsweise 6 bis 30 µm, wobei die Basisschicht einen Anteil von vorzugsweise etwa 40 bis 90 % an der Gesamtdicke hat.

Die O<sub>2</sub>-barrierefunktionale Schicht besteht bevorzugt aus Aluminium. Doch sind auch andere Materialien geeignet, die sich in Form einer dünnen, zusammenhängenden Schicht aufbringen lassen. Insbesondere ist z.B. Silizium geeignet, welches im Vergleich zu Aluminium eine transparente Barriereschicht ergibt. Die keramische Schicht besteht bevorzugt aus Oxiden von Elementen der II., III. oder IV. Hauptgruppe des Periodensystems, insbesondere Oxiden des Magnesiums, Aluminiums oder Siliciums. Allgemein sind solche metallischen oder keramischen Materialien verwendet, die bei verminderter Druck bzw. im Vakuum aufgebracht werden können. Die Dicke der aufgebrachten Schicht beträgt allgemein 10 bis 100 nm.

Ein weiterer Vorteil besteht darin, daß die Herstellungskosten der erfindungsgemäßen Folie nur unwesentlich über denen einer Folie aus Standardpolyesterrohstoffen liegen. Die sonstigen verarbeitungs- und gebrauchsrelevanten Eigenschaften der erfindungsgemäßen Folie bleiben im wesentlichen unverändert oder sind sogar verbessert. Daneben ist bei der Herstellung der Folie gewährleistet, daß das Regenerat in einer Konzentration von 20 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Folie, wiederverwendet werden kann, ohne daß dabei die physikalischen Eigen-

## EP 0 878 298 A2

schaft in der Folie nennenswert negativ beeinflußt werden.

Die Folie eignet sich hervorragend zur Verpackung von licht- und/oder luftempfindlichen Nahrungs- und Genussmitteln. Speziell geeignet ist sie zur Herstellung von Vakuumverpackungen für Kaffee, insbesondere gemahlenem Kaffee. Daneben ist sie auch zur Herstellung von Isoliermaterialien, z.B. den eingangs beschriebenen Dämmpfatten für Kühl-

schränke, geeignet.

Zur Charakterisierung der Rohstoffe und der Folien wurden die folgenden Methoden benutzt:

Zur Messung der optischen Dichte wurde das Densitometer Macbeth TD-904 von Macbeth (Division of Kollmorgen Instruments Corp.) eingesetzt. Die optische Dichte ist definiert als  $OD = - \lg \frac{I}{I_0}$ , wobei  $I$ : die Intensität des eingestrahlten Lichtes,  $I_0$ : die Intensität des ausgestrahlten Lichtes und  $\frac{I}{I_0}$ : die Transmission bedeuten.

Die Messung der Sauerstoffbarriere an den beschichteten Folien erfolgte mit einem OX-TRAN 2/20 von Mocon Modern Controls (USA) entsprechend DIN 53 380, Teil 3.

Zur Bestimmung des SV-Wertes (SV = solvent viscosity) wurde eine Polyester-Probe in einem Lösungsmittel (Dichloressigsäure) gelöst. Die Viskosität dieser Lösung sowie die Viskosität des reinen Lösungsmittels wurden in einem Ubbelohde-Viskosimeter gemessen. Aus den beiden Werten wurde der Quotient ermittelt, davon 1,000 abgezogen und dieser Wert mit 1000 multipliziert. Das Resultat war der SV-Wert ("solution viscosity").

Die Reibung wurde nach DIN 53 375 bestimmt. Die Gleitreibungszahl wurde 14 Tage nach der Produktion gemessen.

Die Oberflächenspannung wurde mittels der sogenannten Tintenmethode (DIN 53 364) bestimmt.

Die Trübung der Folie wurde nach ASTM-D 1003-52 gemessen. Die Trübungsmessung nach Hölz wurde in Anlehnung an ASTM-D 1003-52 bestimmt, wobei jedoch zur Ausnutzung des optimalen Meßbereichs an vier übereinanderliegenden Folienlagen gemessen und anstelle einer 4°-Lochblende eine 1°-Spaltblende eingesetzt wurde.

Der Glanz wurde nach DIN 67 530 bestimmt. Gemessen wurde der Reflektorwert als optische Kenngröße für die Oberfläche einer Folie. Angelehnt an die Normen ASTM-D 523-78 und ISO 2813 wurde der Einstrahlwinkel mit 20° oder 60° eingestellt. Ein Lichtstrahl trifft unter dem eingestellten Einstrahlwinkel auf die ebene Prüffläche und werden von dieser reflektiert bzw. gestreut. Die auf den photoelektronischen Empfänger auffallenden Lichtstrahlen werden als proportionale elektrische Größe angezeigt. Der Meßwert ist dimensionslos und muß mit dem Einstrahlwinkel angegeben werden.

Die Glasübergangstemperaturen  $T_g1$  und  $T_g2$  wurden anhand von Folienproben mit Hilfe der DSC (Differential Scanning Calorimetry) bestimmt. Verwendet wurde ein DSC 1090 der Fa. DuPont. Die Aufheizgeschwindigkeit betrug 20 K/min und die Einwaage ca. 12 mg. Im ersten Aufheizvorgang wurde der Glasübergang  $T_g1$  ermittelt. Die Proben zeigten vielfach eine Enthalpierelaxation (ein Peak) zu Beginn des stufenförmigen Glasübergangs. Als  $T_g1$  wurde die Temperatur genommen, bei der die stufenförmige Veränderung der Wärmekapazität - unabhängig von der peakförmigen Enthalpierelaxation - ihre halbe Höhe im ersten Aufheizvorgang erreichte. In allen Fällen wurde nur eine einzige Glasübergangsstufe im Thermogramm beim ersten Aufheizen beobachtet. Möglicherweise überdeckten die peakförmigen Enthalpierelaxationen die Feinstruktur der Stufe oder die Auflösung des Gerätes war für eine Auftrennung der kleinen, "verschmierten" Übergängen von orientierten, kristallinen Proben nicht ausreichend. Um die thermische Vorgeschichte zu eliminieren, wurden die Proben nach dem Aufheizen 5 Minuten bei 300°C gehalten und dann anschließend mit flüssigem Stickstoff abgeschreckt. Aus dem Thermogramm für das zweite Aufheizen wurde die Temperatur für den Glasübergang  $T_g2$  als die Temperatur bei halber Stufenhöhe entnommen.

Die folgenden Beispiele illustrieren die Erfindung. Die verwendeten Produkte (Warenzeichen und Firmen) werden jeweils nur einmal angegeben und beziehen sich dann auch auf die folgenden Beispiele.

## Beispiel 1

Das Polymer für die Deckschicht wurde durch gemeinsame Polykondensation hergestellt. Dazu wurden Dimethylterephthalat und Naphthalin-2,6-dicarbonsäuredimethylester in einem Reaktor im Molverhältnis 0,54 : 1,00 (entspricht einer Zusammensetzung von 30 Gew.-% Ethylenterephthalat-Einheiten und 70 Gew.-% Ethylen-2,6-naphthalat-Einheiten im fertigen Copolymer) gemischt und mit Ethyenglykol und 300 ppm Manganacetat als Katalysator versetzt. Bei einer Temperatur von 160 bis 250°C und bei Atmosphärendruck wurde unter Röhren die Umesterung durchgeführt. Das dabei entstehende Methanol wurde abdestilliert. Anschließend wurde eine äquimolare Menge phosphorige Säure als Stabilisator und 400 ppm Antimontrioxid als Katalysator zugegeben. Bei 280 °C und einem Druck von weniger als 1 mbar wurde dann unter Röhren die Polykondensation durchgeführt. Anhand des am Rührer gemessenen Drehmoments ließ sich das erreichte Molekulargewicht ermitteln. Die Schmelze wurde nach Ende der Reaktion mit Stickstoff aus dem Reaktor gedrückt und granuliert.

## Beispiel 2

Für die Deckschicht wurden handelsüblich Polyethylterephthalat- und Polyethylen-2,6-naphthalat-Granulate

## EP 0 878 298 A2

verwendet. Die Granulate wurden jeweils etwa 4 h bei einer Temperatur von etwa 160 °C getrocknet und kristallisiert. Anschließend wurden die beiden Materialien in einem Verhältnis von 30 : 70 (30 Gew.-% Polyethylenterephthalat und 70 Gew.-% Polyethylen-2,6-naphthalat) in einen Mischer gegeben und dort unter Rühren homogenisiert. Die Mischung wurde anschließend in einem Zweischnecken-Compounder (ZSK der Fa. Werner und Pfleiderer, Stuttgart) bei einer Temperatur von etwa 300°C und einer Verweilzeit von ca. 3 min extrudiert. Die Schmelze wurde zu Strängen extrudiert und in Form von Chips geschnitten. In der Extrusion entstand ein Copolymer durch Reaktion zwischen dem Polyethylenterephthalat und Polyethylen-2,6-naphthalat.

## Beispiel 3

Beispiel 2 wurde wiederholt mit der Abweichung, daß Chips aus Polyethylenterephthalat und Polyethylen-2,6-naphthalat in einem Mischungsverhältnis von 3 : 7 direkt dem Einschneckenextruder für die Folienherstellung zugeführt wurden. Dort wurden die beiden Materialien bei etwa 300 °C extrudiert. Die Schmelze wurde filtriert und in einer Mehrschichtdose zu einem Flachfilm ausgeformt und als Deckschicht der Basisschicht überlagert. Der Mehrschichtfilm wurde über die Düsenlippe ausgestoßen und auf einer Kühlwalze verfestigt. Die Verweilzeit der beiden Polymere in der Extrusion betrug ca. 5 min. Die weiteren Verarbeitungsschritte waren wie oben angegeben. Auch hier entstand das Copolymer in der Extrusion bei den angegebenen Bedingungen.

## Beispiel 4

Chips aus Polyethylenterephthalat wurden bei 160 °C auf eine Restfeuchte von kleiner 50 ppm getrocknet und dem Extruder für die Basisschicht zugeführt. Daneben wurden Chips aus Polyethylenterephthalat und Polyethylen-2,6-naphthalat (im Gewichtsverhältnis von 3 : 7) ebenfalls bei 160 °C auf eine Restfeuchte von kleiner 50 ppm getrocknet und den beiden Extrudern für die Deckschichten zugeführt. Die Bedingungen im Extruder für die Deckschichten waren wie in Beispiel 3.

Durch Coextrusion und anschließende stufenweise Orientierung in Längs- und Querrichtung wurde dann eine transparente dreischichtige Folie mit symmetrischem Aufbau und einer Gesamtdicke von 12 µm hergestellt. Die Deckschichten hatten eine Dicke von jeweils 2 µm. Die Folie wurde anschließend einseitig in einem industriellen Metallsizer mit Aluminium im Vakuum bedampft. Die Beschichtungsgeschwindigkeit betrug 5 m/s.

## Basisschicht:

95 Gew.-% Polyethylenterephthalat (RT 49 von Hoechst AG) mit einem SV-Wert von 800 und  
5 Gew.-% Masterbatch aus 99 Gew.-% Polyethylenterephthalat und 1,0 Gew.-% Kiesel säurepartikel (®Sylabloc 44 H der Firma Grace) mit einer mittleren Teilchengröße von 4,5 µm

## Deckschichten:

70 Gew.-% Polyethylen-2,6-naphthalat (®Polyclear N 100 Prepolymer von Hoechst AG) mit einem SV-Wert von 1000,  
40 20 Gew.-% Polyethylenterephthalat mit einem SV-Wert von 800 und  
10 Gew.-% Masterbatch aus 99,0 Gew.-% Polyethylenterephthalat und 1,0 Gew.-% Kiesel säurepartikel mit einer mittleren Teilchengröße von 2,0 µm

Die einzelnen Verfahrensschritte waren:

Extrusion	Temperaturen: Temperatur der Abzugswalze: Düsenspaltweite: Temperatur der Abzugswalze:	Deckschicht: Basisschicht: 300 °C 30 °C 1 mm 30 °C	300 °C
Längsstrek- kung	Temperatur: Längsstreckverhältnis:	85-135 °C 4,0 : 1	

## EP 0 878 298 A2

(fortgesetzt)

Querstreckung	Temperatur:	85-135 °C
Fixierung	Querstreckverhältnis:	4,0 : 1
	Temperatur:	230 °C

5

Die Folie hatte die geforderte Sauerstoffbarriere. Die Eigenschaften der so hergestellten Folie sind in Tabelle 2 dargestellt (in den Tabellen ist die Basisschicht als "B", die Deckschicht als "A"; eine eventuell vorhandene zusätzliche Deckschicht als "A" oder "C" bezeichnet, je nach dem, ob sie die gleiche oder eine andere Zusammensetzung als die metallisierte oder keramisch beschichtete Deckschicht hat; dementsprechend ist die Seite der Folie, auf der sich die metallisierte oder keramisch beschichtete Deckschicht befindet, als "A-Seite" bezeichnet; als "C-Seite" ist die nichtmetallisierte Seite bezeichnet, auch dann, wenn sich keine Deckschicht C auf dieser Seite befindet).

## 15 Beispiel 5

Analog zu Beispiel 4 wurde eine coextrudierte Folie hergestellt, wobei jetzt durch Coextrusion eine dreischichtige Folie mit einer Basisschicht und zwei Deckschichten mit einer Gesamtdicke von 12 µm hergestellt wurde. Die Deckschichten hatten dabei eine Dicke von jeweils 2 µm.

20 Die Folie wurde in einem industrieüblichen Metallisierer mit Aluminium unter Vakuum bedampft. Die Beschichtungsgeschwindigkeit betrug 5 m/s.

Basissschicht:

25 100 Gew.-% Polyethylenterephthalat mit einem SV-Wert von 800

Deckschicht (nur diese Deckschicht wurde später metallisiert):

30 70 Gew.-% Polyethylen-2,6-naphthalat mit einem SV-Wert von 1000,

20 Gew.-% Polyethylenterephthalat mit einem SV-Wert von 800 und

35 10 Gew.-% Masterbatch aus 99,0 Gew.-% Polyethylenterephthalat und 1,0 Gew.-% Kieselsäurepartikel mit einer mittleren Teilchengröße von 2,0 µm

weitere Deckschicht:

40 35 80 Gew.-% Polyethylenterephthalat mit einem SV-Wert von 800 und

20 Gew.-% Masterbatch aus 99,0 Gew.-% Polyethylenterephthalat und 1,0 Gew.-% Kieselsäurepartikel, die zu 50 % eine mittlere Teilchengröße von 2,5 µm und zu 50 % eine mittlere Teilchengröße von 1,0 µm hatten

Die Verfahrensbedingungen waren für alle Schichten wie im Beispiel 4.

45

## Beispiel 6

Eine coextrudierte Folie mit einer Basisschicht und zwei Deckschichten wurde gemäß Beispiel 5 hergestellt, mit der Abweichung, daß die für die Metallisierung vorgesehene Deckschicht nun folgende Zusammensetzung hatte:

50

90 Gew.-% Polyethylen-2,6-naphthalat mit einem SV-Wert von 1000 und

10 Gew.-% Masterbatch aus 99,0 Gew.-% Polyethylenterephthalat und 1,0 Gew.-% Kieselsäurepartikel mit einer mittleren Teilchengröße von 1,0 µm.

55

Die Herstellung der Folie erfolgte wie in Beispiel 4. Die Metallisierung der Folie erfolgte wie in Beispiel 5.

## Beispiel 7

60

Eine coextrudierte Folie mit einer Basisschicht und zwei Deckschichten wurde gemäß Beispiel 5 hergestellt, mit der Abweichung, daß die für die Metallisierung vorgesehene Deckschicht jetzt die folgende Zusammensetzung hatte:

90 Gew.-% Polyethylen-2,6-naphthalat mit einem SV-Wert von 1000,

10 Gew.-% Masterbatch aus 99,0 Gew.-% Polyethyl n-2,6-naphthalat mit einem SV-Wert von 1000 und 1,0 Gew.-%

**EP 0 878 298 A2**

Kieselsäurepartikel mit einer mittleren Teilchengröße von 1,0 µm.

Die Herstellung der Folie erfolgte analog zu Beispiel 4, doch wurden jetzt die Temperaturen bei der Längs- und Querstreckung um etwa 10 °C angehoben. Die Metallisierung der Folie erfolgte wie in Beispiel 5.

**Beispiel 8**

Analog zu Beispiel 5 wurde durch Coextrusion eine dreischichtige Folie mit einer Basisschicht und je einer Deckschicht auf beiden Seiten hergestellt. Die Gesamtdicke der Folie betrug 12 µm. Die Deckschichten hatten dabei eine Dicke von jeweils 2 µm.

Basisschicht:

100 Gew.-% Polyethylenterephthalat mit einem SV-Wert von 800

Deckschicht (diese wurde später metallisiert):

100 Gew.-% Polyethylen-2,6-naphthalat mit einem SV-Wert von 1000

weitere Deckschicht:

80 Gew.-% Polyethylenterephthalat mit einem SV-Wert von 800 und

20 Gew.-% Masterbatch aus 99,0 Gew.-% Polyethylenterephthalat und 1,0 Gew.-% Kieselsäurepartikel, die zu 50 % eine mittlere Teilchengröße von 2,5 µm und zu 50 % eine mittlere Teilchengröße von 1,0 µm hatten.

25 Die Verfahrensbedingungen waren für alle Schichten wie in Beispiel 7 angegeben. Die Metallisierung der Folie erfolgte wie in Beispiel 5 beschrieben.

**Beispiel 9**

30 Analog zu Beispiel 4 wurde eine coextrudierte Folie hergestellt, wobei jetzt das Copolymer für die Deckschichten nach Beispiel 2 hergestellt wurde. Sonst entsprachen die Bedingungen dem Beispiel 4.

**Beispiel 10**

35 Analog zu Beispiel 4 wurde eine coextrudierte Folie hergestellt, wobei jetzt das Copolymer für die Deckschichten nach Beispiel 1 hergestellt wurde. Die übrigen die Bedingungen entsprachen wieder dem Beispiel 4.

**Beispiel 11**

40 In ähnlicher Weise wie in Beispiel 4 wurde durch Coextrusion eine zweischichtige Folie mit einer Basis- und einer Deckschicht hergestellt. Die Gesamtdicke der Folie lag bei 12 µm. Die Deckschicht hatte dabei eine Dicke von 2,5 µm. Basisschicht:

80 Gew.-% Polyethylenterephthalat mit einem SV-Wert von 800 und

45 20 Gew.-% Masterbatch aus 99,0 Gew.-% Polyethylenterephthalat und 1,0 Gew.-% Kieselsäurepartikel, die zu 50 % eine mittlere Teilchengröße von 2,5 µm und zu 50 % eine mittlere Teilchengröße von 1,0 µm hatten.

Deckschicht:

50 60 Gew.-% Polyethylennaphthalat mit einem SV-Wert von 1000,

30 Gew.-% Polyethylenterephthalat mit einem SV-Wert von 800 und

10 Gew.-% Masterbatch aus 99,0 Gew.-% Polyethylenterephthalat und 1,0 Gew.-% Kieselsäurepartikel mit einer mittleren Teilchengröße von 2,0 µm.

55 Die Verfahrensbedingungen waren für alle Schichten wie in Beispiel 4 gewählt. Die Metallisierung der Folie erfolgte wie in Beispiel 5.

**EP 0 878 298 A2****Beispiel 12**

Es wurde eine Folie gemäß Beispiel 7 hergestellt mit der Ausnahme, daß die Deckschichtdicke statt 2 µm nur 1,5 µm betrug.

5

**Beispiel 13**

Analog zu Beispiel 5 wurde durch Coextrusion eine dreischichtige Folie mit einer Basisschicht und je einer Deckschicht auf beiden Seiten hergestellt. Die Gesamtdicke der Folie betrug 12 µm. Die Deckschichten hatten dabei eine Dicke von jeweils 2 µm.

10

Basisschicht:

100 Gew.-% Polyethylenterephthalat mit einem SV-Wert von 800

15

Deckschicht (diese wurde später metallisiert):

100 Gew.-% Polyethylen-2,6-naphthalat mit einem SV-Wert von 1000

20

weitere Deckschicht:

80 Gew.-% Polyethylen-2,6-naphthalat mit einem SV-Wert von 1000

20 Gew.-% Masterbatch aus 99,0 Gew.-% Polyethylen-2,6-naphthalat und 1,0 Gew.-% Kieselsäurepartikel, die zu 50 % eine mittlere Teilchengröße von 2,5 µm und zu 50 % eine mittlere Teilchengröße von 1,0 µm hatten.

25

Die Verfahrensbedingungen waren für alle Schichten wie in Beispiel 7 angegeben. Die Metallisierung der Folie erfolgte wie in Beispiel 5 beschrieben. Im Vergleich zur Folie aus den Beispielen 7 und 8 zeichnet sich diese Folie durch ein weitaus geringeres curling aus.

30

Vergleichsbeispiel V1  
Es wurde eine Folie entsprechend Beispiel 11 hergestellt. Für die zu metallisierende Deckschicht wurde jedoch ein Copolyester aus 82 Gew.-% Ethylenterephthalat und 18 Gew.-% Ethylenisophthalat verwendet. Die Folieneigenschaften sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

35

**Vergleichsbeispiel V2**

Eine einschichtige PET-Folie wurde mit folgender Zusammensetzung

40

80 Gew.-% Polyethylenterephthalat mit einem SV-Wert von 800 und

20 Gew.-% Masterbatch aus 99,0 Gew.-% Polyethylenterephthalat und 1,0 Gew.-% Kieselsäurepartikel, die zu 50 % eine mittlere Teilchengröße von 2,5 µm und zu 50 % eine mittlere Teilchengröße von 1,0 µm hatten.

45

hergestellt und anschließend metallisiert. Die (noch nicht metallisierte) Folie war relativ trübe. Die metallisierte Folie wies einen verminderten Glanz auf.

**Vergleichsbeispiel V3**

Eine einschichtige PEN-Folie wurde mit folgender Zusammensetzung

50

80 Gew.-% Polyethylen-2,6-naphthalat mit einem SV-Wert von 1000 und

20 Gew.-% Masterbatch aus 99,0 Gew.-% Polyethylen-2,6-naphthalat und 1,0 Gew.-% Kieselsäurepartikel, die zu 50 % eine mittlere Teilchengröße von 2,5 µm und zu 50 % eine mittlere Teilchengröße von 1,0 µm hatten,

55

hergestellt und anschließend metallisiert. Die Folie zeigte sehr gute Barrierewerte.

**Vergleichsbeispiel V4**

Analog zu Beispiel 11 wurde durch Coextrusion eine zweischichtige Folie mit einer Basis- und einer Deckschicht

## EP 0 878 298 A2

hergestellt. Die Gesamtdicke betrug 12 µm. Die Deckschicht hatte dabei eine Dicke von 2,5 µm.  
 Basisschicht:

- 80 Gew.-% Polyethylenterephthalat mit einem SV-Wert von 800 und  
 5 20 Gew.-% Masterbatch aus 99,0 Gew.-% Polyethylenterephthalat und 1,0 Gew.-% Kieselsäurepartikel, die zu 50 % eine mittlere Teilchengröße von 2,5 µm und zu 50 % eine mittlere Teilchengröße von 1,0 µm hatten.

## Deckschicht:

- 10 50 Gew.-% Polyethylennapthalat mit einem SV-Wert von 1000,  
 40 Gew.-% Polyethylenterephthalat mit einem SV-Wert von 800 und  
 10 Gew.-% Masterbatch aus 99,0 Gew.-% Polyethylenterephthalat und 1,0 Gew.-% Kieselsäurepartikel mit einer mittleren Teilchengröße von 2,0 µm. Die Verfahrensbedingungen waren für alle Schichten wie in Beispiel 4 gewählt.

15

## Vergleichsbeispiel V5

Es wurde eine Folie nach der Rezeptur und den Verfahrensbedingungen von Beispiel 8 hergestellt. Allerdings wurde hier nicht die Oberfläche der ersten, sondern der zweiten Deckschicht metallisiert.

20

Tabelle 1

Beispiel Nr.	Ethylen-2,6-naphthalat-Einheiten in der Deckschicht A (in Gew.-%)	Ethylenterephthalat-Einheiten in der Deckschicht A (in Gew.-%)	Ethylenisophthalat-Einheiten in der Deckschicht A (in Gew.-%)	T <sub>g</sub> 1 (°C)	T <sub>g</sub> 2 (°C)
4	70	30	0	97	82,5
5	70	30	0	97	82,5
6	90	10	0	100	88
7	100	0	0	102	90
8	100	0	0	102	90
9	70	30	0	97	82,5
10	70	30	0	97	82,5
11	60	40	0	95	82
12	100	0	0	102	88
13	100	0	0	102	91
V1	0	82	18	68	72
V2	0	100	0	80	80
V3	100	0	0	102	102
V4	50	50	0	92	81
V5	100	0	0	102	90

50

55

EP 0 878 298 A2

Tabelle 2

Beispiel Nr.	Foliendicke (µm)	Deck- schicht dicke (µm)	Folienauf- bau	Sauerstoff- barriere (cm <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> bar d)	optische Dichte der Folie	Glanz (60 ° C)		Trübung <sup>1)</sup>
						A-Seite	B-Seite	
4	12	2,0	ABA	0,25	2,60	175	175	2,5
5	12	2,0	ABC	0,26	2,60	174	175	2,6
6	12	2,0	ABC	0,2	2,60	176	175	2,5
7	12	2,0	ABC	0,12	2,55	155	155	4,0
8	12	2,0	ABC	0,07	2,55	160	155	4,0
9	12	2,0	ABA	0,25	2,60	175	175	2,5
10	12	2,0	ABA	0,25	2,60	175	175	2,5
11	12	2,5	AB	0,28	2,60	175	178	1,5
12	12	1,5	ABC	0,17	2,60	160	165	3,5
13	12	2,0	ABC	0,08	2,60	155	155	3,5
V1	12	3,0	AB	1,1	2,60	145	160	3,0
V2	24	12	A	1,0	2,70	120	150	6,5
V3	24	12	A	0,05	2,60	120	150	6,5
V4	12	3,0	AB	1,8	2,60	175	178	1,5
V5	12	3,0	ABC	0,9	2,60	175	178	4,0

1) gemessen an der nicht metallisierten Folie

## Patentansprüche

1. Biaxial orientierte Polyesterfolie mit einer Basisschicht, die zu mindestens 80 Gew.-% aus einem thermoplastischen Polyester besteht, einer Deckschicht und einer auf der Deckschicht befindlichen O<sub>2</sub>-barrierefunktionalen Schicht, wobei die Folie dadurch gekennzeichnet ist, daß die Deckschicht aus einem Polymer oder einem Gemisch von Polymeren besteht, das mindestens 40 Gew.-% an Ethylen-2,6-naphthalat-Einheiten, bis zu 40 Gew.-% an Ethylenterephthalat-Einheiten und gegebenenfalls bis zu 60 Gew.% an Einheiten aus anderen aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Diolen und/oder Dicarbonsäuren enthält, mit der Maßgabe, daß der T<sub>g2</sub>-Wert der Polyesterfolie über dem T<sub>g2</sub>-Wert der Basisschicht, aber unter dem T<sub>g2</sub>-Wert der Deckschicht liegt.
2. Folie gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymere der Deckschicht mindestens 65 Gew.-% an Ethylen-2,6-naphthalat-Einheiten und bis zu 35 Gew.-% an Ethylen-terephthalat-Einheiten, besonders bevorzugt mindestens 70 Gew.-% an Ethylen-2,6-naphthalat-Einheiten und bis zu 30 Gew.-% an Ethylen-terephthalat-Einheiten enthalten.
3. Folie gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Deckschicht eine Dicke von 0,1 bis 5 µm, bevorzugt von 0,2 bis 4,5 µm, besonders bevorzugt von 0,3 bis 4 µm, aufweist.
4. Folie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Deckschicht pigmentiert ist.
5. Folie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Folie eine zusätzliche Deckschicht auf der der O<sub>2</sub>-barrierefunktionalen Schicht abgewandten Seite der Basisschicht umfaßt.
6. Folie gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die zusätzliche Deckschicht pigmentiert ist.

## EP 0 878 298 A2

7. Folie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen der Basis-  
schicht und mindestens einer der Deckschichten noch eine Zwischenschicht befindet.

5 8. Folie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Gesamtdicke von  
4 bis 100 µm, bevorzugt 5 bis 50 µm, besonders bevorzugt 6 bis 30 µm, aufweist, wobei die Basisschicht 40 bis 90  
% der Gesamtfoliedicke ausmacht.

10 9. Folie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die O<sub>2</sub>-barrierefunktionale  
Schicht eine Metallschicht ist und diese metallische Folie eine optische Dichte im Bereich von 2,2 bis 2,8 aufweist.

15 10. Folie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die O<sub>2</sub>-barrierefunktionale  
Schicht aus Aluminium Silicium, SiO<sub>x</sub>, AlO<sub>x</sub> oder MgO<sub>x</sub> besteht.

15 11. Folie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß weniger als 0,05 cm<sup>3</sup>,  
bevorzugt weniger als 0,03 cm<sup>3</sup>, besonders bevorzugt weniger als 0,01 cm<sup>3</sup>, an Luftsauerstoff pro Quadratmeter  
und Tag bei einem Druck von 1 bar durch sie hindurchdiffundieren können.

20 12. Biaxial orientierte Polyesterfolie mit einer Basisschicht, die zu mindestens 80 Gew.-% aus einem thermoplastischen  
Polyester besteht, einer Deckschicht und einer auf der Deckschicht befindlichen O<sub>2</sub>-barrierefunktionalen  
Schicht, wobei die Folie dadurch gekennzeichnet ist, daß die Deckschicht aus einem Polymer oder einem Gemisch  
von Polymeren besteht, das mindestens 5 Gew.-% an Ethylen-2,6-naphthalat-Einheiten, bis zu 40 Gew.-% an Ethy-  
len-terephthalat-Einheiten und gegebenenfalls bis zu 60 Gew.-% an Einheiten aus anderen aliphatischen, cycloalipi-  
hatischen oder aromatischen Diolen und/oder Dicarbonsäuren enthält, mit der Maßgabe, daß der T<sub>g2</sub>-Wert der  
Polyesterfolie über dem T<sub>g2</sub>-Wert der Basisschicht, aber unter dem T<sub>g2</sub>-Wert der Deckschicht liegt.

25 13. Verfahren zur Herstellung der Folie nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, umfassend die Schritte

- a) Herstellen einer Folie aus Basis- und Deckschicht(en) durch Coextrusion,
- b) biaxiales Verstrecken der Folie,
- c) Thermo fixieren der verstreckten Folie und
- d) Aufbringen der O<sub>2</sub>-barrierefunktionalen Schicht auf die thermofixierte Folie.

35 14. Verfahren gemäß Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß die biaxiale Verstreckung sequentiell durchgeführt  
wird.

35 15. Verfahren gemäß Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Längsstreckung bei 80 bis 130 °C und die Quer-  
streckung bei 90 bis 150 °C durchgeführt wird.

40 16. Verfahren gemäß Anspruch 14 oder 15, dadurch gekennzeichnet, daß das Längsstreckverhältnis im Bereich von  
2,5 : 1 bis 6 : 1, bevorzugt von 3 : 1 bis 5,5 : 1, und das Querstreckverhältnis im Bereich von 3,0 : 1 bis 5,0 : 1, bevor-  
zugt von 3,5 : 1 bis 4,5 : 1, liegt.

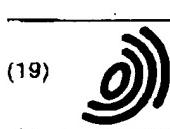
45 17. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 13 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Folie bei der  
Thermofixierung etwa 0,1 bis 10 s lang bei einer Temperatur von 150 bis 250 °C gehalten wird.

45 18. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 13 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß die thermofixierte  
Folie vor dem Aufbringen der O<sub>2</sub>-barrierefunktionalen Schicht in-line beschichtet wird.

50 19. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 13 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß die thermofixierte  
Folie vor dem Aufbringen der O<sub>2</sub>-barrierefunktionalen Schicht auf einer oder beiden Seiten corona- oder flammbe-  
handelt wird.

55 20. Verwendung der Folie nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8 zum Verpacken von Lebens- und Genuss-  
mittel.

55 21. Verwendung der Folie nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12 zur Herstellung von Isoliermaterialien.



(19)

Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 878 298 A3

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(88) Veröffentlichungstag A3:  
11.07.2001 Patentblatt 2001/28

(51) Int Cl.7: B32B 27/36, B65D 65/40

(43) Veröffentlichungstag A2:  
18.11.1998 Patentblatt 1998/47

(21) Anmeldenummer: 98108017.9

(22) Anmeldetag: 02.05.1998

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE**  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
**AL LT LV MK RO SI**

(30) Priorität: 15.05.1997 DE 19720505

(71) Anmelder: Hoechst Diafoil GmbH  
65203 Wiesbaden (DE)

(72) Erfinder:  
• Peiffer, Herbert  
55126 Mainz (DE)

- Bennett, Cynthia  
55232 Alzey (DE)
- Hilkert, Gottfried  
55291 Saulheim (DE)
- Roth, Werner  
65817 Eppstein (DE)

(74) Vertreter: Schweitzer, Klaus, Dr. et al  
Patentanwaltskanzlei Zounek,  
Industriepark Kailz-Albert,  
Rheingaustrasse 190-196  
65203 Wiesbaden (DE)

(54) **Biaxial orientierte Polyesterfolie mit hoher Sauerstoffbarriere, Verfahren zu deren Herstellung und Verwendung**

(57) Offenbart ist eine biaxial orientierte Polyesterfolie mit einer Basisschicht, die zu mindestens 80 Gew.-% aus einem thermoplastischen Polyester besteht, einer Deckschicht und einer auf der Deckschicht befindlichen O<sub>2</sub>-barrierefunktionalen Schicht, wobei die Folie dadurch gekennzeichnet ist, daß die Deckschicht aus einem Polymer oder einem Gemisch von Polymeren besteht, das mindestens 40 Gew.-% an Ethylen-2,6-naphthalat-Einheiten, bis zu 40 Gew.-% an Ethylen-terephthalat-Einheiten und gegebenenfalls bis zu 60 Gew.-%

% an Einheiten aus anderen aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Diolen und/oder Dicarbonsäuren enthält, mit der Maßgabe, daß der T<sub>g2</sub>-Wert der Polyesterfolie über dem T<sub>g2</sub>-Wert der Basisschicht, aber unter dem T<sub>g2</sub>-Wert der Deckschicht liegt. Die Folie ist besonders wenig durchlässig für Luftsauerstoff und zeigt einen hohen Glanz. Besonders geeignet ist sie zum Verpacken von licht- und luftempfindlichen Nahrungs- und Genussmitteln, sowie zur Herstellung von Isoliermaterialien.

EP 0 878 298 A3

Europäisches  
Patentamt

## EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung:  
EP 98 10 8017

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE									
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betreff Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.CLS)						
P, A	EP 0 785 067 A (MITSUBISHI CHEM CORP) 23. Juli 1997 (1997-07-23) * Seite 1, Zeile 3 - Zeile 52; Ansprüche; Tabellen 1,2 *	1-21	B32B27/36 B65D65/40						
A	WO 95 16554 A (CONTINENTAL PET TECHNOLOGIES) 22. Juni 1995 (1995-06-22) * Seite 1, Absatz 1 * * Seite 4, Absatz 3 - Seite 6, Absatz 1; Anspruch 36 *	1-20							
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1997, no. 09, 30. September 1997 (1997-09-30) & JP 09 118323 A (YAMATO ESURON KK), 6. Mai 1997 (1997-05-06) * Zusammenfassung *	1-13, 20							
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 199436 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A23, AN 1994-290506 XP002167066 & JP 06 218869 A (DAINIPPON PRINTING CO LTD), 9. August 1994 (1994-08-09) * Zusammenfassung *	1, 10	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.CLS) B32B						
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 199409 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A35, AN 1994-071465 XP002167067 & JP 06 023902 A (TOYOB0 KK), 1. Februar 1994 (1994-02-01) * Zusammenfassung *	10							
<p>Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt</p> <table border="1"> <tr> <td>Recherrcheror:</td> <td>Abschlußdatum der Recherche</td> <td>Prüfer</td> </tr> <tr> <td>DEN HAAG</td> <td>14. Mai 2001</td> <td>Ibarrola Torres, O</td> </tr> </table> <p><b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</b></p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet      Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie      A : technologischer Hintergrund      O : nichttechnische Offenlegung      P : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegenden Theorien oder Grundsätze      E : älteres Patendokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist      D : in der Anmeldung angeführtes Dokument      L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument      A : Mitglied der gleichen Patentamilie, übereinstimmendes Dokument</p>				Recherrcheror:	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	DEN HAAG	14. Mai 2001	Ibarrola Torres, O
Recherrcheror:	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer							
DEN HAAG	14. Mai 2001	Ibarrola Torres, O							

EP 0 878 298 A3

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT  
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 98 10 8017

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.  
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am  
Diese Angaben dienen nur zur Orientierung und erfolgen ohne Gewähr.

14-05-2001

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0785067	A	23-07-1997		JP 9254346 A US 5972445 A		30-09-1997 26-10-1999
WO 9516554	A	22-06-1995		US 5628957 A AT 184834 T AU 690193 B AU 1435395 A CN 1167461 A DE 69420861 D DE 69420861 T EP 0734316 A NZ 278214 A SG 47925 A US 5976653 A		13-05-1997 15-10-1999 23-04-1998 03-07-1995 10-12-1997 28-10-1999 10-02-2000 02-10-1996 26-01-1998 17-04-1998 02-11-1999
JP 09118323	A	06-05-1997		JP 2889520 B		10-05-1999
JP 6218869	A	09-08-1994		KEINE		
JP 6023902	A	01-02-1994		KEINE		

EPO-TOFAP (P-40)

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82